

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-158011

(43)Date of publication of application : 31.05.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/58
C01G 45/00
C01G 51/00
C01G 53/00
H01M 4/02

(21)Application number : 2001-292095

(71)Applicant : SAMSUNG SDI CO LTD

(22)Date of filing : 25.09.2001

(72)Inventor : KWEON HO-JIN
SUH JOON-WON
CHO GENICH

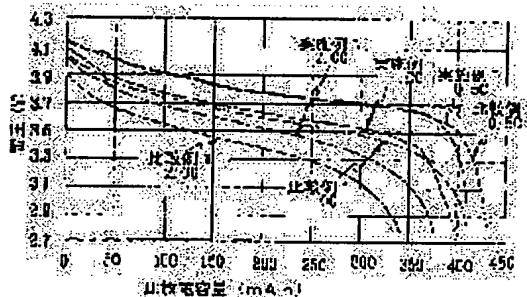
(30)Priority

Priority number : 2000 200056246
2001 200136767Priority date : 25.09.2000
26.06.2001Priority country : KR
KR(54) LITHIUM SECONDARY CELL POSITIVE ELECTRODE ACTIVATOR, AND
MANUFACTURING METHOD OF THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary cell positive electrode activator with improved cycle life and discharge potential property, and to provide a manufacturing method of the same.

SOLUTION: The lithium secondary cell positive electrode activator contains a core, containing lithium compound having secondary grain with average grain diameter of 1 μm or more and 10 μm or less, which is composed of an molded by one or more of primary grain with average grain diameter of 1 to 3 μm ; and an oxide containing a coating element which is coated on the core; or, contains a hydroxide, an oxyhydroxide, an oxycarbonate, a hydroxycarbonate, or a mixture of them.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

20.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Positive active material for lithium secondary batteries containing the surface-preparation layer containing the hydroxide containing the oxide or the coating element containing the coating element formed on the core containing the lithium compound which forms the aggregated particle whose one or more primary particles whose average grain size is 1 thru/or 3 micrometers are assemblies, and whose average grain size is 1 micrometers or more less than 10 micrometers, and said core, oxy-hydroxide, oxy-carbonate, hydroxy carbonate, or such mixture.

[Claim 2] Positive active material for lithium secondary batteries according to claim 1 which is one or more compounds chosen from the group which said lithium compound becomes from the following chemical formula 1 thru/or 11.

[Formula 1]

$L i_x M n_{1-y} M' y A_z$	[化学式 1]
$L i_x M n_{1-y} M' y O_{2-z} X_z$	[化学式 2]
$L i_x M n_2 O_{4-z} A_z$	[化学式 3]
$L i_x M n_{2-y} M' y A_4$	[化学式 4]
$L i_x M_{1-y} M'' y A_z$	[化学式 5]
$L i_x M O_{2-z} A_z$	[化学式 6]
$L i_x N i_{1-y} C o_y O_{2-z} A_z$	[化学式 7]
$L i_x N i_{1-y-z} C o_y M'' z A_z$	[化学式 8]
$L i_x N i_{1-y-z} C o_y M'' z O_{2-z} X_z$	[化学式 9]
$L i_x N i_{1-y-z} M n_y M' z A_z$	[化学式 10]
$L i_x N i_{1-y-z} M n_y M' z O_{2-z} X_z$	[化学式 11]

(In said formula, it is $0.95 \leq x \leq 1.1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$, and $0 < \alpha \leq 2$.) M is nickel or Co. M' aluminum, nickel, Co, Cr, Fe, Mg, Sr, V, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, They are one or more elements chosen from the group which consists of Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, and Pa. M'' aluminum, Cr, Mn, Fe, Mg, Sr, V, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, It is one or more elements chosen from the group which consists of Tm, Yb, Lu, Ac, Th, and Pa, A is an element chosen from the group which consists of O, F, S, and P, and X is an element chosen from the group which consists of F, S, and P.

[Claim 3] Said coating element is positive active material for lithium secondary batteries according to claim 1 which is the element chosen from the group which consists of Mg, aluminum, Co, K, Na, calcium, Si, Ti, V, germanium, Ga, B, As, and Zr.

[Claim 4] The content of the coating element in said surface-preparation layer is positive active material for lithium secondary batteries according to claim 1 which is 2×10^{-5} thru/or 1 % of the weight to positive active material.

[Claim 5] The content of the coating element in said surface-preparation layer is positive active material for lithium secondary batteries according to claim 4 which is 0.001 thru/or 1 % of the weight to positive active material.

[Claim 6] The manufacture approach of the positive active material for lithium secondary batteries including the phase which coats with an organic solution or water solution including the source of a coating element the lithium compound with which the average grain size assembled

by one or more primary particles whose average grain size is 1 thru/or 3 micrometers was formed by 1-micrometer or more aggregated particle it is [aggregated particle] less than 10 micrometers, and the phase which heat-treats said compound by which coating was carried out. [Claim 7] The manufacture approach of the positive active material for lithium secondary batteries according to claim 6 which is one or more compounds chosen from the group which said lithium compound becomes from the following chemical formula 1 thru/or 11.

[Formula 2]

$L i_x M n_{1-y} M' _y A_z$	[化学式 1]
$L i_x M n_{1-y} M' _y O_{2-z} X_z$	[化学式 2]
$L i_x M n_2 O_{4-z} A_z$	[化学式 3]
$L i_x M n_{2-y} M' _y A_z$	[化学式 4]
$L i_x M_{1-y} M'' _y A_z$	[化学式 5]
$L i_x M O_{2-z} A_z$	[化学式 6]
$L i_x N i_{1-y} C o_y O_{2-z} A_z$	[化学式 7]
$L i_x N i_{1-y-z} C o_y M'' _z A_\alpha$	[化学式 8]
$L i_x N i_{1-y-z} C o_y M'' _z O_{2-\alpha} X_\alpha$	[化学式 9]
$L i_x N i_{1-y-z} M n_y M' _z A_\alpha$	[化学式 10]
$L i_x N i_{1-y-z} M n_y M' _z O_{2-\alpha} X_\alpha$	[化学式 11]

(In said formula, it is $0.95 \leq x \leq 1.1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$, and $0 < \alpha \leq 2$.) M is nickel or Co. M' aluminum, nickel, Co, Cr, Fe, Mg, Sr, V, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, They are one or more elements chosen from the group which consists of Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, and Pa. M'' aluminum, Cr, Mn, Fe, Mg, Sr, V, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, It is one or more elements chosen from the group which consists of Tm, Yb, Lu, Ac, Th, and Pa, A is an element chosen from the group which consists of O, F, S, and P, and X is an element chosen from the group which consists of F, S, and P.

[Claim 8] The concentration of the source of a coating element in said organic solution or a water solution is the manufacture approach of the positive active material for lithium secondary batteries according to claim 6 which is 0.1 thru/or 50 % of the weight.

[Claim 9] The concentration of the source of a coating element in said organic solution or a water solution is the manufacture approach of the positive active material for lithium secondary batteries according to claim 8 which is 1 thru/or 20 % of the weight.

[Claim 10] Said heat treatment process is 1 thru/or the manufacture approach of the positive active material for lithium secondary batteries according to claim 6 enforced for 15 hours at 300 thru/or the temperature of 800 degrees C under air or an oxygen ambient atmosphere.

[Claim 11] Said coating process is the manufacture approach of the positive active material for lithium secondary batteries according to claim 6 of pouring a lithium compound, and an organic solution or water solution including the source of a coating element into a mixer, making it increasing continuously and carrying out temperature in said mixer.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] This invention relates to the positive active material excellent in thermal stability, and its manufacture approach in more detail about the positive active material for lithium secondary batteries, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] A lithium secondary battery uses reversibly the matter in which insertion and desorption of a lithium ion are possible as a positive electrode and a negative electrode, fills up with and manufactures the organic electrolytic solution or the polymer electrolytic solution between said positive electrodes and negative electrodes, and generates electrical energy by the oxidation when a lithium ion inserting / ****ing with a positive electrode and a negative electrode, and the reduction reaction.

[0003] Although the lithium metal was used as a negative-electrode active material of a lithium secondary battery, when using a lithium metal, carbon system matter, such as amorphous carbon or crystalline substance carbon, is substituted instead of being a lithium metal since there is risk of explosion by the short circuit of the cell by formation of a dendrite. Especially, by recently, in order to make the capacity of the carbon system matter increase, it is manufacturing by the graphite (BOC) by which added boron to the carbon system matter and boron coating was carried out to it.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] a chalcogenide compound uses as positive active material -- having -- **** -- as the example -- LiCoO_2 and LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , and $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ multiple oxides, such as LiCo_xO_2 ($0 < x < 1$) and LiMn_2O_4 , are studied. the inside LiMn_2O_4 of said positive active material -- although it is the attractive matter since Mn system positive active material, such as O_4 and LiMn_2O_4 , is easy to compound, its price is alike and cheap and there is also little fear of contamination over an environment, it has the demerit in which there is little capacity. Although LiCoO_2 is typical positive active material which shows good electrical conductivity, high cell voltage, and the outstanding electrode characteristic, quotient-business-turns and is marketed in current Sony, it has the demerit of being expensive. Although LiNiO_2 has the cheapest price among the positive active material which made reference above and it has the cell property of the highest discharge capacity, the demerit in which it is difficult to compound is held.

[0005] In this, LiCoO_2 is mainly used as positive active material, about 1 thru/or $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ doped 5% of the weight were developed for aluminum 2O_3 in Sony recently, and LiCoO_2 which doped SnO_2 was developed at A&TB.

[0006] The lithium secondary battery which consisted of the positive electrodes and negative-electrode active materials which were mentioned above can be classified into a lithium ion battery, a lithium ion polymer battery, and a lithium-polymer battery according to the class of the separator to be used and electrolyte. A lithium ion battery says the cell which uses porous polypropylene / polyethylene film as a separator, and uses the organic solvent of a carbonate sequence in which lithium salt was dissolved as an electrolyte. Since that into which said organic

solvent was infiltrated is used for the polymer base material of porous SiO₂ etc. and a fluoride poly vinylidene sequence and this electrolyte also makes the role of a separator it as an electrolyte, a lithium ion polymer battery does not need to use a special separator. Moreover, a lithium-polymer battery says the cell which uses the mineral matter or the organic substance of SO₂ sequence which has lithium ion conductivity pure as an electrolyte.

[0007] As a gestalt of the lithium secondary battery of said configuration, there are a cylindrical shape, a square shape, a coin form, etc. If a rechargeable lithium-ion battery is explained as an example, after a cylindrical shape cell will carry out the lap winding of the separator to a positive electrode and a negative electrode, will manufacture the group of electrode of a spiral form like a roll cake and will put this group of electrode into a cylindrical shape cell case, it says the cell which poured in the electrolytic solution. A square shape cell says the cell which put said group of electrode into the square shape cell case, and manufactured it, and a coin form cell says the cell which put said group of electrode into the coin form cell case, and manufactured it.

Moreover, it is distinguishable on the cell and pouch cell which used the can of steel or aluminum quality of the material according to the quality of the material of a case. A can cell says things, although said cell case was manufactured with steel or the thin plate of aluminum, and it is a cell which put said group of electrode into the quality of the material with the flexible thickness of less than 1mm which consists of multilayer structure like a vinyl bag, and was manufactured, and a pouch cell has the thin thickness of a cell compared with a can cell, and says the cell which has flexible structure.

[0008] As for such a lithium secondary battery, research for electronic equipment to develop a miniaturization, and high capacity and the cell excellent in which long lasting electrochemical property increasingly recently as it is lightweight-ized is advanced.

[0009] This invention is for solving the trouble mentioned above, and the purpose of this invention is to offer the positive active material for lithium secondary batteries the cycle-life property and whose discharge potential property improved.

[0010] Other purposes of this invention are to offer the manufacture approach of said positive active material for lithium secondary batteries.

[0011]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the purpose of said this invention, this invention The core in which the average grain size in which average grain size is assembled and formed by one or more primary particles which are 1 thru/or 3 micrometers contains the lithium compound which has 1-micrometer or more less than 10-micrometer aggregated particle, And [whether the oxide containing the coating element by which coating was carried out on said core is included, and] Or the hydroxide, oxy-hydroxide (oxyhydroxide) containing a coating element, The positive active material for lithium secondary batteries containing the surface-preparation layer containing oxy-carbonate (oxycarbonate), hydroxy carbonate (hydroxycarbonate), or such mixture is offered.

[0012] Moreover, the average grain size in which average grain size is assembled and formed as the manufacture approach of said positive active material by one or more primary particles which are 1 thru/or 3 micrometers coats with an organic solution or a water solution (henceforth, coating solution) including the source of a coating element (coating-element source) the lithium compound which has 1-micrometer or more aggregated particle it is [aggregated particle] less than 10 micrometers, and this invention offers the manufacture approach of the positive active material for lithium secondary batteries including the process which heat-treats said compound by which coating was carried out.

[0013]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is further explained to a detail.

[0014] The positive active material for lithium secondary batteries of this invention is assembled by one or more primary particles whose average grain size is 1 thru/or 3 micrometers, it is formed, and average grain size contains the surface treatment layer containing the hydroxide which contains a coating element, including the oxide containing the coating element formed on the core containing the lithium compound which has 1-micrometer or more aggregated particle it is [aggregated particle] less than 10 micrometers, and said core, oxy-hydroxide, oxy-carbonate,

hydroxy carbonate, or such mixture.

[0015] The lithium compound which constitutes the core of the positive active material of this invention consists of aggregated particles whose average grain size which it comes to assemble by one or more primary particles whose average grain size is 1 thru/or 3 micrometers is 1 micrometers or more less than 10 micrometers. In this specification, a primary particle says the thing of the particle of a small unit, and an aggregated particle says the thing one or more primary particles were assembled for and solidifying (mass).

[0016] In the positive active material of this invention, there is no large semantics in the average grain-size conditions of a primary particle, and the average grain-size conditions of an aggregated particle are important. When using what has an average grain size of an aggregated particle smaller than 1 micrometer, there is a trouble that produce a problem in the reaction rate of Li^+ , thermal stability worsens, and the safety of a cell system becomes brittle, and what is 10 micrometers or more is [a trouble that capacitance characteristics worsen on high conditions] and is not desirable.

[0017] One or more compounds chosen from the group which consists of the following chemical formula 1 thru/or 11 as said lithium compound can be used preferably. Lithium-cobalt chalcogenide, lithium-manganese chalcogenide, lithium-nickel chalcogenide, or a lithium-nickel-manganese chalcogenide compound can be used for this invention still more preferably among these compounds.

[0018]

[Formula 3]

$\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}'_y\text{A}_z$	[化学式 1]
$\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}'_y\text{O}_{2-z}\text{X}_z$	[化学式 2]
$\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4-z}\text{A}_z$	[化学式 3]
$\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{M}'_y\text{A}_z$	[化学式 4]
$\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}''_y\text{A}_z$	[化学式 5]
$\text{Li}_x\text{MO}_{2-z}\text{A}_z$	[化学式 6]
$\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{2-z}\text{A}_z$	[化学式 7]
$\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}''_z\text{A}_z$	[化学式 8]
$\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}''_z\text{O}_{2-\alpha}\text{X}_\alpha$	[化学式 9]
$\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{M}'_z\text{A}_z$	[化学式 10]
$\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{M}'_z\text{O}_{2-\alpha}\text{X}_\alpha$	[化学式 11]

(In said formula, it is $0.95 \leq x \leq 1.1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$, and $0 < \alpha \leq 2$.) M is nickel or Co. M' aluminum, nickel, Co, Cr, Fe, Mg, Sr, V, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, They are one or more elements chosen from the group which consists of Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, and Pa. M'' aluminum, Cr, Mn, Fe, Mg, Sr, V, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, It is one or more elements chosen from the group which consists of Tm, Yb, Lu, Ac, Th, and Pa, A is an element chosen from the group which consists of O, F, S, and P, and X is an element chosen from the group which consists of F, S, and P.

As for the coating element of said surface-preparation layer, it is desirable that it is the element chosen from the group which consists of Mg, aluminum, Co, K, Na, calcium, Si, Ti, V, Ga, germanium, B, As, and Zr.

[0019] As for the content of the coating element in said one or more surface-preparation layers, it is desirable that they are 2×10^{-5} thru/or 1 % of the weight to positive active material, and it is still more desirable that they are 0.001 thru/or 1 % of the weight.

[0020] The positive active material of this invention has high exoergic temperature, its calorific value is small, and thermal stability is excellent.

[0021] According to one example of this invention, said surface treatment layer of said core is aluminum 2O_3 including a lithium-cobalt chalcogenide compound. Moreover, as for said core, according to other examples, as for said surface treatment layer, boron contains the contained oxide including a lithium-manganese chalcogenide compound or a lithium-cobalt chalcogenide compound.

[0022] Hereafter, the manufacture approach of the positive active material of this invention is

explained to a detail.

[0023] A lithium compound is coated with a coating solution including the source of a coating element.

[0024] It can be made to be able to dissolve in an organic solvent or water, and an organic solution including said source of a coating element can manufacture the source of a coating element, or makes this mixture flow back and can manufacture it. Said source of an organic element contains a coating element or a coating element content alkoxide, a salt, or an oxide. The gestalt of the suitable coating element dissolved in an organic solvent or water can be chosen by the usual knowledge of this field. For example, if the alkoxide, the salt, or oxide which contains a coating element or a coating element when an organic solvent is used can be used as a coating element and water is used as a solvent, the salt or oxide containing a coating element can be used. Moreover, it can be made to be able to dissolve in an organic solvent or water, and the coating solution which contains boron, for example can manufacture HB [2] (OH), B-2 O₃, H₃BO₃, etc.

[0025] As a coating element used at the time of manufacture of said coating solution, each thing which can be dissolved in an organic solvent or water can be used, and has Mg, aluminum, Co, K, Na, calcium, Si, Ti, V, Sn, germanium, Ga, B, As, or Zr as the typical example.

[0026] There are alcohol like a methanol, ethanol, or isopropanol as an usable organic solvent, a hexane, chloroform, a tetrahydrofuran, the ether, a methylene chloride, an acetone, etc. at the time of manufacture of the organic solution which includes the source of coating among said coating solutions.

[0027] There is a coating element content alkoxide as a typical example of the organic solution containing said coating element. It can flow back and this can be manufactured, or it can be made to be able to dissolve in alcohol and said alkoxide solution can also manufacture the alkoxide which is made to dissolve said coating element in alcohol like a methanol, ethanol, or isopropanol, and contains a coating element like a methoxide, ethoxide, or isopropoxide. There is a tetraethyl alt.silicate solution which dissolved in ethanol and manufactured the tetraethyl alt.silicate (tetraethylorthosilicate:TEOS) solution or silicate marketed as an Si alkoxide solution as an example of the alkoxide solution of such a coating element.

[0028] There are a salt of the coating element which can be used at the time of manufacture of the water solution which contains a coating element among said coating solutions or a banazin san salt like an ammonium vanadate (NH₄ (VO₃)) as a typical example of the oxide of a coating element, a vanadium oxide (V₂O₅), etc.

[0029] With a coating solution, the concentration of a coating element is 0.1 thru/or 50 % of the weight at an organic solution or a water solution, and is 1 thru/or 20 % of the weight still more preferably. If the concentration of said coating element is lower than 0.1 % of the weight, the effectiveness which coats a lithium compound with said coating solution will not show up but the concentration of said coating solution will exceed 50 % of the weight, the thickness of a coating layer becomes too much thick and is not desirable.

[0030] Thus, the average grain size in which average grain size is assembled and formed with the prepared coating solution by one or more primary particles which are 1 thru/or 3 micrometers coats the lithium compound which has 1-micrometer or more aggregated particle which is less than 10 micrometers.

[0031] Said lithium compound contains one or more aggregated particles. The mean particle diameter of said aggregated particle is 1 micrometers or more less than 10 micrometers, and it comes to assemble said aggregated particle by one or more primary particles whose mean particle diameter is 1 thru/or 3 micrometers.

[0032] as said coating approach -- the sputtering method and CVD (Chemical Vapor Deposition) -- although the general-purpose coating approaches, such as law and a DIP coating method, can be used, it is desirable to use the DIP coating method which dips powder in a coating solution and takes it out simply as simplest coating method. the mixture which said DIP coating method mixed the lithium compound with the coating solution (mixed process), and was obtained to a solution -- removing -- after (solution removal process), ordinary temperature, or the temperature of 200 degrees C -- 1 -- or it dries for 24 hours. The manufactured product

contains the coating layer containing the hydroxide formed on the core containing a lithium compound, and this core, oxy-hydroxide, oxy-carbonate, hydroxy carbonate, and such mixture. The obtained product can be used as positive active material.

[0033] Or said coating process can also be carried out at the unification process (one-shot process) which can carry out a mixed process, a solvent removal process, and a desiccation process with one container. It is possible to be able to reduce manufacture costs, since said unification process is very easy, and to form a uniform surface treatment layer in a core.

[0034] It is as follows when said unification process is explained in more detail.

[0035] The temperature of said mixer is made to increase, feeding said coating solution and said lithium compound into a mixer, and stirring them. Moreover, Flushing (flushing) gas can be poured into said mixer. Said Flushing Gas promotes volatilization of said solvent with said coating solution, and plays the role which emits the gas which exists in said mixer. Inert gas, such as nitrogen gas or argon gas, is desirable as gas which has neither CO₂ nor moisture as said Flushing Gas. Or it is also possible to maintain a vacuum instead of said Flushing insufflation, and to carry out said unification process.

[0036] While a coating solution can often be mixed with a lithium compound as said mixer, there is no special constraint that what is necessary is just to be able to raise temperature.

[0037] Within said mixer, coating of said lithium compound is carried out with a coating solution, and the remaining coating solution evaporates by an increment and stirring of an outside temperature, and is removed. Therefore, said unification process can move the compound by which solution coating was carried out to other containers (tray), and can carry out two processes of carrying out a desiccation process on this tray, within one container by one continuous process.

[0038] If said unification process is carried out, since a desiccation process can be carried out to a coating process and coincidence, it is not necessary to carry out a desiccation process separately.

[0039] the lithium compound powder with which coating of the coating solution was carried out -- 300 thru/or 800 degrees C -- 5 -- or it heat-treats for 15 hours. In order to manufacture a still more uniform crystalline active material, as for said heat treatment process, it is desirable to carry out dry air or oxygen under the conditions which carry out flowing (flowing). Since coating excellent in ion conductivity will not be formed at this time if heat treatment temperature is lower than 300 degrees C, migration of a lithium ion may receive active jamming. Moreover, if said heat treatment temperature is higher than 800 degrees C, the active material which desired equivalent ratio is not obtained but has a problem in the crystal structure is compounded by Li evaporation, and there is an inclination which is not desirable.

[0040] Said coating solution changes to a coating element content oxide by said heat treatment process, and the active material with which coating of the oxide (surface-preparation layer) with which the average grain size assembled and formed by one or more primary particles whose average grain size is 1 thru/or 3 micrometers contains a coating element on the front face of the lithium compound which has 1-micrometer or more aggregated particle it is [aggregated particle] less than 10 micrometers was carried out is manufactured.

[0041] The surface-preparation layer formed on the surface of the active material contains the element originating in the element and coating solution of said lithium compound. For example, after coating LiCoO₂ with an aluminum alkoxide solution, if it heat-treats, the positive active material by which surface treatment was carried out with the compound metallic oxide of cobalt and aluminum and/or the oxide of aluminum can be obtained.

[0042] Said coating and heat treatment process are carried out using one or more coating solutions, and one or more coating elements can be contained in one coating layer. Moreover, it can heat-treat and a double layer can also be formed, after coating the 2nd order with the 2nd organic solution or water solution which heat-treats and subsequently contains one or more coating elements after coating the 1st order with the 1st organic solution or water solution containing one or more coating elements. It coats and heat-treats 3 times or more one by one with one or more coating solutions, and three or more can be the surface treatment layer.

[0043] The average grain size which circulates commercially can also assemble and use what is

1 thru/or 3 micrometers, the lithium compound used by this invention can also assemble and use this, after sorting out that whose average grain size is 1 thru/or 3 micrometers among the compounded lithium compound powder, and it is possible also for mixing and using these lithium compounds.

[0044] The synthetic approach of said lithium compound is as follows. It mixes first as the equivalent ratio of a request of lithium salt and the salt of other elements. If used for generally manufacturing the positive active material for manganese system lithium secondary batteries as said lithium salt, either can be used and there are a lithium nitrate, an acetic-acid lithium, a lithium hydroxide, etc. as the typical example. As a salt of an element besides the above, manganese salt, cobalt salt, nickel salt, or nickel manganese salt can be used.

[0045] Manganese acetate, a manganese dioxide, etc. can be used as said manganese salt, and cobalt oxide, a cobalt nitrate, or cobalt carbonate can be used as said cobalt salt. Moreover, as nickel salt, nickel hydroxide, nickel nitrate, or nickel acetate can be used. Said nickel manganese salt can use what nickel salt and manganese salt were settled by the coprecipitation approach, and was manufactured. It is also possible to settle a fluorine salt, a sulfur salt, or microcosmic salt as a salt of other elements with manganese salt, cobalt salt, nickel salt, or nickel manganese salt. Manganese fluoride, lithium fluoride, etc. can be used as said fluorine salt, and manganese sulphide, a sulfuration lithium, etc. can be used as said sulfur salt. H_3PO_4 can be used as said microcosmic salt. Said manganese salt, cobalt salt, nickel salt, nickel manganese salt, a fluorine salt, a sulfur salt, and microcosmic salt are not necessarily restricted to said compound.

[0046] In order to be able to use for example, mortar grinder mixing and to promote the reaction of lithium salt and the salt of other elements at this time, as for a mixed approach, it is desirable to carry out mortar grinder mixing until it adds suitable solvents, such as ethanol, a methanol, water, and an acetone, and a solvent is almost lost.

[0047] the obtained mixture -- the temperature of about 400 thru/or 600 degrees C -- 1 thru/or 5-hour primary -- heat-treating -- a quasicrystal -- description -- the lithium compound precursor powder of voice is manufactured. If said primary heat treatment temperature is lower than 400 degrees C, there is a trouble that the reaction of lithium salt and the salt of other elements is not enough. Moreover, after drying the precursor powder heat-treated and manufactured, it is also possible to re-mix said precursor powder in ordinary temperature, and to distribute lithium salt over homogeneity, carrying out flowing of the dry air after a heat treatment process.

[0048] the obtained quasicrystal nature precursor powder -- the temperature of 700 thru/or 900 degrees C -- about 10 -- or the 2nd order is heat-treated for 15 hours. If secondary heat treatment temperature is lower than 700 degrees C, there is a trouble that a crystalline substance is hard to be formed. Under the conditions which carry out flowing, the temperature up of dry air or the oxygen is carried out the rate for 1 thru/or 5-degree-C/, and said heat treatment process carries it out, and is the nature after [fixed] carrying out time amount maintenance at each heat treatment temperature. It consists of cooling.

[0049] Next, it is desirable to re-mix the powder of the manufactured lithium compound in ordinary temperature, and to distribute lithium salt over homogeneity further.

[0050] The lithium compound powder whose average grain size of a primary particle is 1 thru/or 3 micrometers among the lithium compound powder manufactured by said approach is assembled, and average grain size forms 1-micrometer or more aggregated particle it is [aggregated particle] less than 10 micrometers.

[0051] Next, an example desirable for an understanding of this invention is shown. However, it is not provided in order that the following example may understand this invention more easily, and this invention is not necessarily restricted to the following example.

[0052]

[Example] (Example 1) aluminum-isopropoxide solution which adds aluminum-isopropoxide powder to ethanol and has concentration 5% of the weight was manufactured.

[0053] It adds in said aluminum-isopropoxide solution, and it stirs with an agitator, covering [whose mean particle diameter of the aggregated particle in which mean particle diameter assembled and formed the primary particle which is 1-3 micrometers is 5 micrometers /

LiCoO₂ / 100g] it for about 10 minutes, and coating of said aluminum-isopropoxide solution was made to be carried out to the front face of LiCoO₂ powder equally. Thus, after leaving the manufactured slurry for about 30 minutes and separating a slurry and aluminum-isopropoxide solution, aluminum-isopropoxide solution was removed and only the slurry was put into the furnace for heat treatment.

[0054] After heat-treating [in / with flowing / 500 degrees C] dry air with 3-degree-C programming rate for/at said furnace for 10 hours, the positive active material for lithium secondary batteries with which it was made to cool in a furnace and the aluminum oxide layer was formed in the front face was manufactured.

[0055] After measuring the positive active material, super P carbon electric conduction material, and fluoride poly vinylidene binder which were manufactured by the weight ratio of 94:3:3, it added to N-methyl pyrrolidone solvent and the positive-active-material slurry was manufactured. After hardening this slurry on aluminum-foil and drying, it pressed and the positive-electrode plate was manufactured.

[0056] The fluoride poly vinylidene binder was mixed with MCF (mesocarbon fiber) by the weight ratio of 96:4 as a negative-electrode active material, it added to N-methyl pyrrolidone solvent, and the negative-electrode active material slurry was manufactured. After hardening this negative-electrode active material slurry on Cu-foil and drying, it pressed and the negative-electrode plate was manufactured.

[0057] The lithium ion battery of a square shape was manufactured by the usual approach using said positive-electrode plate and the negative-electrode plate. At this time, it is 1M as the electrolytic solution. The mixed solvent of the ethylene carbonate in which LiPF₆ was dissolved, dimethyl carbonate, and diethyl carbonate was used.

[0058] (Example 2) If it removed having changed heat treatment temperature into 300 degrees C from 500 degrees C, it carried out by the same approach as said example 1, and the lithium ion battery of a square shape was manufactured.

[0059] (Example 3) If it removed having changed heat treatment temperature into 700 degrees C from 500 degrees C, it carried out by the same approach as said example 1, and the lithium ion battery of a square shape was manufactured.

[0060] (Example 4) If it removed having used 5% of the weight of the aluminium nitrate solution which added and manufactured aluminum (NO₃)₃ in water instead of aluminum-isopropoxide solution, it carried out by the same approach as said example 1, and the lithium ion battery of a square shape was manufactured.

[0061] (Example 5) Instead of aluminum-isopropoxide solution, 5% of the weight of the aluminium nitrate solution which added and manufactured aluminum (NO₃)₃ in water was used, if it removed having changed heat treatment temperature into 300 degrees C from 500 degrees C, it carried out by the same approach as said example 1, and the lithium ion battery of a square shape was manufactured.

[0062] (Example 6) Instead of aluminum-isopropoxide solution, 5% of the weight of the aluminium nitrate solution which added and manufactured aluminum (NO₃)₃ in water was used, if it removed having changed heat treatment temperature into 700 degrees C from 500 degrees C, it carried out by the same approach as said example 1, and the lithium ion battery of a square shape was manufactured.

[0063] (Example 1 of contrast) If it removed having not coated LiCoO₂ powder with aluminum-isopropoxide solution, it carried out identically to said example 1, and the lithium ion battery of a square shape was manufactured.

[0064] (Example 1 of a comparison) If mean particle diameter removed having used LiCoO₂ powder which is 10 micrometers, it carried out identically to said example 1, and the lithium ion battery of a square shape was manufactured.

[0065] (Example 2 of a comparison) If it removed having not coated LiCoO₂ powder with aluminum-isopropoxide solution, it carried out identically to said example 1 of a comparison, and the lithium ion battery of a square shape was manufactured.

[0066] The SEM photograph of the positive active material manufactured by the approach of of said example 1 and example 1 of contrast was respectively shown in (a) of drawing 1 , and (b).

Moreover, the SEM photograph of the positive active material manufactured by the approach of said examples 1 and 2 of a comparison was respectively shown in (a) of drawing 2 , and (b).

[0067] Charge and discharge were carried out for the lithium ion battery of the square shape manufactured by the approach of said example 1, the example 1 of contrast, and the examples 1-2 of a comparison between 4.2V-2.75V. After all charge carried out the cell by which charge and discharge were degassed at the 0.2C-rate (rate) (formation) at the 0.2C-rate, the discharge property according to C-rate change was measured as 0.5C, 1C, and 2C. Drawing 3 shows the measurement result of an example 1 and the example 1 of a comparison, and drawing 4 shows the measurement result of an example 1 and the example 1 of contrast. By drawing 4 , discharge capacity converted the maximum discharge capacity of each cell to 100%, and showed it.

[0068] As shown in drawing 3 , even if it is the positive active material with which LiCoO_2 was identically coated with aluminum-isopropoxide solution, and the aluminum oxide layer was formed in the front face, it turns out that discharge properties differ and it appears with the magnitude of used LiCoO_2 . Since discharge voltage appears highly at high rate (1.0C and 2.0C) compared with the cell of the example 1 of a comparison by which the cell of the example 1 which used that whose magnitude of LiCoO_2 aggregated particle is 5 micrometers used the 10-micrometer thing, it turns out that the discharge property of the example 1 by this invention is superior to the example 1 of a comparison.

[0069] Moreover, as shown in drawing 4 , even if it uses LiCoO_2 powder of the same magnitude, it turns out that the discharge property is excellent in high rate (1.0C and 2.0C) compared with the positive active material of the example 1 of contrast with which the aluminum oxide layer is not formed for the positive active material of an example 1 with which the aluminum oxide layer was formed.

[0070] It turns out that the discharge voltage property is excellent from such a result, so that the magnitude of a lithium metallic oxide, for example, the particle of LiCoO_2 , is small, and the discharge property is further superior to that to which coating of that by which coating of the oxide layer of a coating element is carried out to the front face is not carried out.

[0071] (Example 7) If it removed having used 10% of the weight of the boron ethoxide solution instead of aluminum-isopropoxide solution, it carried out by the same approach as said example 1, and the lithium ion battery of a square shape was manufactured.

[0072] (Example 8) Instead of aluminum-isopropoxide solution, 10% of the weight of the boron ethoxide solution was used, if it removed having changed heat treatment temperature into 300 degrees C from 500 degrees C, it carried out by the same approach as said example 1, and the lithium ion battery of a square shape was manufactured.

[0073] (Example 9) Instead of aluminum-isopropoxide solution, 10% of the weight of the boron ethoxide solution was used, if it removed having changed heat treatment temperature into 700 degrees C from 500 degrees C, it carried out by the same approach as said example 1, and the lithium ion battery of a square shape was manufactured.

[0074] Combustion, heat exposure, and a overcharge trial were carried out to 20 square shape lithium ion batteries of examples 7-9 and the example 1 of a comparison. The combustion test calculated the rate of a burst of a cell by having heated the cell by the burner, the heat exposure trial measured the time amount in which a cell explodes, when heat exposure of the cell was carried out in 150 degrees C, and the overcharge trial investigated the rate of a liquid spill, when a cell was overcharged to 1C. The result was indicated to the following table 1.

[0075]

[Table 1]

	比較例 1	実施例 7	実施例 8	実施例 9
燃焼時破裂率	90%	0%	0%	0%
熱露出時電池の破裂時間 (平均)	11分	15分	12分	20分
1C過充電漏液率	100%	10%	30%	0%

(Example 10) After the mean particle diameter of the aggregated particle in which mean particle diameter assembled and formed the primary particle which is 1-3 micrometers instead of LiCoO_2 coated with 1% of the weight of the boron ethoxide solution

$\text{Li}_{1.03}\text{nickel}_{0.69}\text{Mn}_{0.19}\text{Co}_{0.1}\text{aluminum}_{0.07}\text{Mg}_{0.07}\text{O}_2$ which is 5 micrometers, the positive-active-material powder in which the boron oxide layer was formed by the same approach as said example 1 except for having heat-treated in 700 degrees C was manufactured.

[0076] After measuring said positive-active-material powder, super P carbon electric conduction material, and a fluoride poly vinylidene binder with the mass ratio of 94:3:3, it melted to N-methyl pyrrolidone solvent and the positive-active-material slurry was manufactured. After hardening this slurry on aluminum-foil and drying, it pressed and the positive-electrode plate for coin cells was manufactured.

[0077] The lithium metal was used as the manufactured positive-electrode plate and a counter electrode, and the coin type half cell was manufactured in the glove compartment purged by Ar. At this time, the electrolytic solution used the standard electrolytic solution of the mixed solvent (1:1 volume ratios) of ethylene carbonate and dimethyl carbonate in which 1M LiPF_6 was dissolved.

[0078] (Example 11) After the mean particle diameter of the aggregated particle in which mean particle diameter assembled and formed the primary particle which is 1-3 micrometers instead of LiCoO_2 coated with 1% of the weight of the boron ethoxide solution $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sr}_{0.002}\text{O}_2$ which is 5 micrometers, except for having heat-treated in 700 degrees C, the coin-type half cell was manufactured by the same approach as said example 10.

[0079] (Example 12) After the mean particle diameter of the aggregated particle in which mean particle diameter assembled and formed the primary particle which is 1-3 micrometers instead of LiCoO_2 coated with 1% of the weight of the boron ethoxide solution except for having used LiMn_2O_4 which is 5 micrometers, except for having heat-treated in 700 degrees C, the coin-type half cell was manufactured by the same approach as said example 10.

[0080] (Example 13) aluminum-isopropoxide solution which adds 5g aluminum-isopropoxide powder to 95g ethanol, and has 5% of the weight of concentration was manufactured (solution production process).

[0081] LiCoO_2 5g powder was added in said aluminum-isopropoxide solution, it stirs for about 10 minutes and coating of said aluminum-isopropoxide solution was made to be carried out to the front face of LiCoO_2 powder with an agitator equally. the mixer upper part -- nitrogen gas -- supplying -- warming -- the mixer exterior was made to circulate through water and the internal temperature of a mixer was maintained at 60 degrees C. Thus, the ethanol which poured in the manufactured mixture continuously for about 30 minutes, stirred nitrogen gas, and was used as a solvent is evaporated. Said dried powder was coated with aluminum oxide, and aluminum oxide layer obtained the powder formed in homogeneity (one-shot process).

[0082] Said powder was heat-treated carrying out flowing of the dry air at the temperature of 600 degrees C. It was begun by the screen to choose the heat-treated powder, the powder of fixed magnitude was collected, and the positive active material for lithium secondary batteries was manufactured.

[0083] (Example 14) aluminum-isopropoxide solution which adds 1% of the weight of aluminum-isopropoxide powder to 99wt(s)% ethanol, and has 1% of the weight of concentration was manufactured. LiCoO_2 powder whose mean particle diameter is 10 micrometers was added in

said solution, and it fully mixed to said solution and extent to which LiCoO_2 can react. The solution was removed from said mixture, it dried in 100-degree C oven for 12 hours, and the positive active material for rechargeable batteries was manufactured.

[0084] (Example 3 of a comparison) The mean diameter manufactured the coin-type half cell by the same approach as an example 7 except for having used LiCoO_2 powder by which is 10 micrometers and coating is not carried out as positive active material.

[0085] (Example 4 of a comparison) The mean diameter manufactured the half cell by the same approach as said example 7 except for having used $\text{Li}_{1.03}\text{nickel}_{0.69}\text{Mn}_{0.19}\text{Co}_{0.1}\text{aluminum}_{0.07}\text{Mg}_{0.07}\text{O}_2$ by which is 10 micrometers and coating is not carried out as positive active material.

[0086] (Example 5 of a comparison) The mean diameter manufactured the half cell by the same approach as said example 7 except for having used $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sr}_{0.002}\text{O}_2$ by which is 10 micrometers and coating is not carried out as positive active material.

[0087] (Example 6 of a comparison) The mean diameter manufactured the half cell by the same approach as said example 7 except for having used LiMn_2O_4 by which is 20 micrometers and coating is not carried out as positive active material.

[0088] It is C continuously to the coin cell manufactured by the approach of examples 7-12 and the examples 3-6 of a comparison to 0.1C (one cycle), 0.2C (three cycles), 0.5C (ten cycles), and the order of 1C (six cycles). Changing a rate (rate), charge and discharge were carried out in [electrical-potential-difference] 4.3V-2.75V, and discharge capacity was measured. Among these, the capacitance characteristics by the cycle to the coin cell of an example 11 and the example 5 of a comparison were shown in drawing 5. The cycle capacitance characteristics in which the coin cell of an example 11 was excellent compared with the example 5 of a comparison, and high discharge potential were shown like drawing 5.

[0089] The coin cell manufactured by the approach of said examples 7-12 and the examples 3-6 of a comparison was charged to 4.3V. After disassembling the cell which charge completed in a glove compartment, only 10mg only of active materials of a plate was extracted, and they were used as a sample. The DSC (differential scanningcalorimetry) scan was carried out to 25 thru/or 300 degrees C under the air ambient atmosphere the rate for 3-degree-C/using this sample, and the thermal stability of positive active material was measured. The DSC measurement result of the positive active material of an example 10 and the example 4 of a comparison is shown in drawing 6. Drawing 7 is the drawing in which the DSC measurement result of the positive active material of an example 11 and the example 5 of a comparison was shown.

[0090] After overcharging the coin cell manufactured by the approach of said examples 7-12 and the examples 3-6 of a comparison to 4.45V, it dissolved in the glove compartment, and only 10mg only of active materials of a plate was extracted, and they were used as a sample. The DSC scan was carried out to 25 thru/or 300 degrees C under the air ambient atmosphere the rate for 3-degree-C/using this sample. The DSC measurement result of the positive active material of an example 10 and the example 4 of a comparison is shown in drawing 8 after overcharge.

[0091] DSC analysis was carried out in order to check the thermal stability of the charged positive active material. Although the safety of a lithium secondary battery is generally advanced according to various mechanisms, the experiment made to penetrate with a nail especially in the state of charge is known as one of the most important safety experiments. Although there are things various as a factor which affects the safety of the cell charged at this time, it is known if a role with the important exothermic reaction by the reaction of the positive electrode charged especially and the electrolytic solution with which it sinks into this plate is played. After charging with fixed potential after manufacturing a coin cell by the approach of carrying out the comparative judgment of such a phenomenon, and making in the condition of $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$, the propriety of safety can be judged based on the result of the exoergic temperature, the calorific value, and the exoergic curve which appear through the DSC measurement to the matter of this charge condition.

[0092] If LiCoO_2 is explained for this as an example, LiCoO_2 comes to have the structure of $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ in the state of charge. Since the active material which has such structure is unstable, if the temperature inside a cell increases, the oxygen combined with cobalt will be

isolated from cobalt. The oxygen which separated has high possibility of sponsoring the opportunity to react with the electrolytic solution inside a cell and for a cell to explode. Therefore, oxygen decomposition temperature and the calorific value at that time can be said to be the important factor which shows the stability of a cell.

[0093] Although the exothermic peak of the example 4 of a comparison appeared greatly at about 220 degrees C as shown in drawing 6, the exoergic curve of an example 10 was horizontally near, and did not almost show an exothermic peak. It turns out that the positive active material of an example 10 shows that calorific value decreased far, and this excels far the positive active material of the example 4 of a comparison in the thermal stability of the positive active material by the invention in this application after this. Drawing 7 which showed the DSC measurement result of an example 11 and the example 5 of a comparison can also check such a result. Moreover, drawing 8 which it is as a result of DSC measurement shows after overcharge that the gap of the area of the exothermic peak of the example 4 of a comparison and an example 10 becomes still larger.

[0094]

[Effect of the Invention] As mentioned above, the discharge property which is [the positive active material for lithium secondary batteries of this invention] as small as less than 10 micrometers, and the oxide layer of a coating element is formed in the front face, and was excellent is shown. [of the mean particle diameter of the aggregated particle in which mean particle diameter assembled and formed the primary particle which is 1-3 micrometers] Thus, when a discharge property improves, the cell which used the positive active material for lithium secondary batteries of this invention can demonstrate the outstanding power property by advance of a charge-and-discharge cycle, and when applying such a cell to an electronic product, it can increase a time. Moreover, the effectiveness which the positive active material for lithium secondary batteries of this invention has the particle dimension of the fixed range, and thermal stability carries out improvement in large including the oxide layer of a coating element on a front face, therefore has large effect on the improvement in safety by the cell system can be acquired.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-158011

(P2002-158011A)

(43)公開日 平成14年5月31日(2002.5.31)

(51)Int.Cl.⁷ 識別記号

H 0 1 M 4/58

C 0 1 G 45/00

51/00

53/00

H 0 1 M 4/02

F I

H 0 1 M 4/58

C 0 1 G 45/00

51/00

53/00

H 0 1 M 4/02

テ-マ-ト*(参考)

4 G 0 4 8

5 H 0 5 0

A

A

C

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願2001-292095(P2001-292095)

(22)出願日 平成13年9月25日(2001.9.25)

(31)優先権主張番号 2 0 0 0 - 5 6 2 4 6

(32)優先日 平成12年9月25日(2000.9.25)

(33)優先権主張国 韓国 (K R)

(31)優先権主張番号 2 0 0 1 - 3 6 7 6 7

(32)優先日 平成13年6月26日(2001.6.26)

(33)優先権主張国 韓国 (K R)

(71)出願人 590002817

三星エスディアイ株式会社

大韓民国京畿道水原市八達区▲しん▼洞

575番地

(72)発明者 權 鎭 眞

大韓民国忠清南道天安市聖城洞508番地

(72)発明者 ジュン-ウォン スー

大韓民国 チュンチェオンナム

オナン-シティ セオンセオンードン

508

(74)代理人 100083806

弁理士 三好 秀和 (外1名)

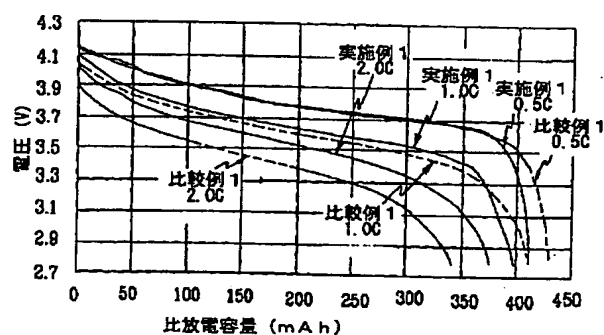
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用正極活物質及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 サイクル寿命特性と放電電位特性が向上したリチウム二次電池用正極活物質、およびその製造方法を提供すること。

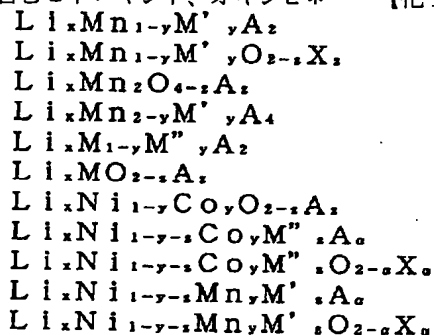
【解決手段】 本発明のリチウム二次電池用正極活物質は平均粒度が1乃至3 μm である一つ以上の一次粒子で組立てられて形成される平均粒度が1 μm 以上10 μm 未満の二次粒子を有するリチウム化合物を含むコア、及び前記コア上にコーティングされたコーティング元素を含む酸化物を含むか、またはコーティング元素を含む水酸化物、オキシヒドロキシド、オキシカーボネート、ヒドロキシカーボネートまたはこれらの混合物を含むことを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒度が1乃至3 μm である一つ以上の一次粒子が集まり、平均粒度が1 μm 以上10 μm 未満である二次粒子を形成するリチウム化合物を含むコアと、

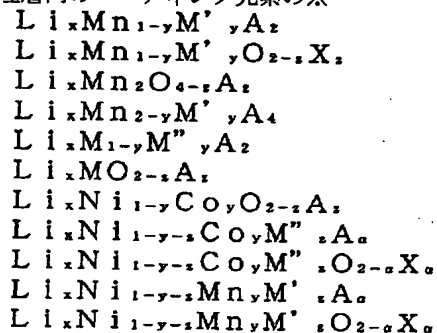
前記コア上に形成されたコーティング元素を含む酸化物またはコーティング元素を含むヒドロキシド、オキシヒ*



(前記式において、 $0.95 \leq x \leq 1.1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ 、 $0 < \alpha \leq 2$ であり、MはNi またはCoであり、M' はAl、Ni、Co、Cr、Fe、Mg、Sr、V、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ac、Th及びPaからなる群より選択される一つ以上の元素であり、M'' はAl、Cr、Mn、Fe、Mg、Sr、V、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ac、Th及びPaからなる群より選択される一つ以上の元素であり、AはO、F、S及びPからなる群より選択される元素であり、XはF、S及びPからなる群より選択される元素である。)

【請求項3】 前記コーティング元素はMg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti、V、Ge、Ga、B、As及びZrからなる群より選択される元素である、請求項1に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項4】 前記表面処理層内のコーティング元素の※

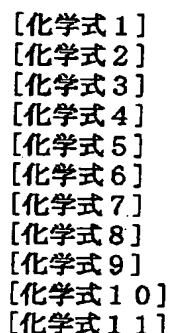


(前記式において、 $0.95 \leq x \leq 1.1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ 、 $0 < \alpha \leq 2$ であり、MはNi

* ドロキシド、オキシカーボネート、ヒドロキシカーボネートまたはこれらの混合物を含む表面処理層と、を含むリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項2】 前記リチウム化合物が下記の化学式1乃至11からなる群より選択される一つ以上の化合物である、請求項1に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【化1】



※ 含量は正極活物質に対して 2×10^{-5} 乃至1重量%である、請求項1に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

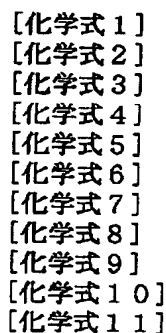
【請求項5】 前記表面処理層内のコーティング元素の含量は正極活物質に対して0.001乃至1重量%である、請求項4に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項6】 平均粒度が1乃至3 μm である一つ以上の一次粒子で組立てられた平均粒度が1 μm 以上10 μm 未満である二次粒子で形成されたリチウム化合物を、コーティング元素源を含む有機溶液または水溶液でコーティングする段階と、

前記コーティングされた化合物を熱処理する段階と、を含むリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項7】 前記リチウム化合物が下記の化学式1乃至11からなる群より選択される一つ以上の化合物である、請求項6に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【化2】



またはCoであり、M' はAl、Ni、Co、Cr、Fe、Mg、Sr、V、Sc、Y、La、Ce、Pr、N

d、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ac、Th及びPaからなる群より選択される一つ以上の元素であり、M²はAl、Cr、Mn、Fe、Mg、Sr、V、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ac、Th及びPaからなる群より選択される一つ以上の元素であり、AはO、F、S及びPからなる群より選択される元素であり、XはF、S及びPからなる群より選択される元素である。）

【請求項8】 前記有機溶液または水溶液内のコーティング元素源の濃度は0.1乃至50重量%である、請求項6に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項9】 前記有機溶液または水溶液内のコーティング元素源の濃度は1乃至20重量%である、請求項8に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項10】 前記熱処理工程は空気または酸素雰囲気下で300乃至800℃の温度で1乃至15時間実施する、請求項6に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項11】 前記コーティング工程はリチウム化合物と、コーティング元素源を含む有機溶液または水溶液を混合機に注入し、前記混合機内の温度を持続的に増加させて実施する、請求項6に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】 本発明はリチウム二次電池用正極活物質及びその製造方法に関し、さらに詳しくは熱的安定性に優れた正極活物質及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 リチウム二次電池は可逆的にリチウムイオンの挿入及び脱離が可能な物質を正極及び負極として使用し、前記正極と負極との間に有機電解液またはポリマー電解液を充填して製造し、リチウムイオンが正極及び負極で挿入／脱離される時の酸化、還元反応によって電気エネルギーを生成する。

【0003】 リチウム二次電池の負極活物質としてはリチウム金属を使用していたが、リチウム金属を使用する場合、デンドライトの形成による電池の短絡によって爆発の危険があるためリチウム金属の代わりに非晶質炭素または結晶質炭素などの炭素系物質に代替されている。特に、最近では炭素系物質の容量を増加させるために炭素系物質にホウ素を添加してホウ素コーティングされたグラファイト（BOC）で製造している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 正極活物質としてはカルコゲナイド化合物が用いられており、その例としてL

iCoO₂、LiMn₂O₄、LiNiO₂、LiNi_{1-x}Co_xO₂（0<x<1）、LiMnO₂などの複合酸化物が研究されている。前記正極活物質のうちLiMn₂O₄、LiMnO₂などのMn系正極活物質は合成が容易で値段が比較的安く、環境に対する汚染の恐れも少ないので魅力のある物質ではあるが、容量が少ないという短所を持っている。LiCoO₂は良好な電気伝導度と高い電池電圧そして優れた電極特性を示し、現在Sony社等で商業化され市販されている代表的な正極活物質であるが、値段が高いという短所を有している。LiNiO₂は前記で言及した正極活物質のうち最も価格が安く、最も高い放電容量の電池特性を有しているが、合成するのが難しいという短所を抱えている。

【0005】 この中で正極活物質としてはLiCoO₂が主に用いられており、最近Sony社でAl₂O₃を約1乃至5重量%ドーピングしたLiCo_{1-x}Al_xO₂を開発し、A&TB社ではSnO₂をドーピングしたLiCoO₂を開発した。

【0006】 前述した正極及び負極活物質で構成されたリチウム二次電池は使用するセパレータと電解質の種類によってリチウムイオン電池、リチウムイオンポリマー電池及びリチウムポリマー電池に分類することができる。リチウムイオン電池はセパレータとして多孔性ポリプロピレン／ポリエチレンフィルムを使用し、電解質としてはリチウム塩が溶解されたカーボネート系列の有機溶媒を使用する電池を言う。リチウムイオンポリマー電池は電解質として多孔性SiO₂などとフッ化ポリビニリデン系列のポリマー基材に前記有機溶媒を含浸させたものを使用し、この電解質がセパレータの役割もするので、別途のセパレータを使用する必要はない。また、リチウムポリマー電池は電解質として純粋なリチウムイオン伝導性を有するSO₂系列の無機物質または有機物質を使用する電池を言う。

【0007】 前記構成のリチウム二次電池の形態としては円筒形、角形、コイン形などがある。円筒形電池はリチウムイオン二次電池を例として説明すれば、正極、負極とセパレータを重ね巻きしてロールケーキのようなスパイラル形の極板群を製造し、この極板群を円筒形電池ケースに入れた後、電解液を注入した電池を言う。角形電池は前記極板群を角形電池ケースに入れて製造した電池を言い、コイン形電池は前記極板群をコイン形電池ケースに入れて製造した電池を言う。また、ケースの材質によってスチールまたはAl材質の缶を使用した電池とパウチ電池に区別することができる。缶電池は前記電池ケースがスチールまたはAlの薄い板で製造されたもののことを言い、パウチ電池はビニル袋のような多層構造からなる1mm以内の厚さの柔軟な材質に前記極板群を入れて製造された電池であって、電池の厚さが缶電池に比べて薄く、柔軟な構造を有する電池を言う。

【0008】 このようなリチウム二次電池は最近電子機

器が小型化及び軽量化されるにつれてますます高容量、長寿命などの電気化学的特性に優れた電池を開発するための研究が進められている。

【0009】本発明は前述した問題点を解決するためのものであって本発明の目的は、サイクル寿命特性と放電電位特性が向上したリチウム二次電池用正極活物質を提供することにある。

【0010】本発明の他の目的は、前記リチウム二次電池用正極活物質の製造方法を提供することにある。

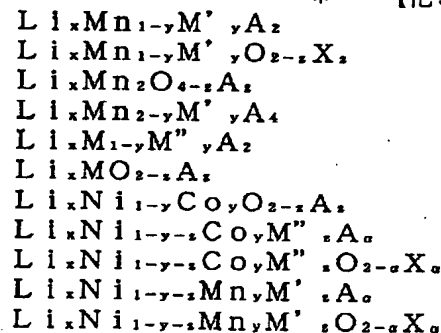
【0011】

【課題を解決するための手段】前記本発明の目的を達成するために、本発明は、平均粒度が1乃至3 μ mである一つ以上の一次粒子で組立てられて形成される平均粒度が1 μ m以上10 μ m未満の二次粒子を有するリチウム化合物を含むコア、及び前記コア上にコーティングされたコーティング元素を含む酸化物を含むか、またはコーティング元素を含む水酸化物、オキシヒドロキシド (oxyhydroxide)、オキシカーボネート (oxycarbonate)、ヒドロキシカーボネート (hydroxycarbonate) またはこれらの混合物を含む表面処理層を含むリチウム二次電池用正極活物質を提供する。

【0012】また、本発明は前記正極活物質の製造方法として、平均粒度が1乃至3 μ mである一つ以上の一次粒子で組立てられて形成される平均粒度が1 μ m以上10 μ m未満である二次粒子を有するリチウム化合物を、コーティング元素源 (coating-element source) を含む有機溶液または水溶液 (以下、コーティング溶液) でコーティングし、前記コーティングされた化合物を熱処理する工程を含むリチウム二次電池用正極活物質の製造方法を提供する。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。



(前記式において、 $0.95 \leq x \leq 1.1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ 、 $0 < \alpha \leq 2$ であり、MはNiまたはCoであり、M'はAl、Ni、Co、Cr、Fe、Mg、Sr、V、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ac、Th及びPaからなる群より選択される一つ以上の元素であり、M''はAl、Cr、Mn、Fe、Mg、Sr、V、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ac、Th及びPaからなる群より選択される一つ以上の元素であり、AはO、F、S及びPからなる群より選択される元素であ

*【0014】本発明のリチウム二次電池用正極活物質は平均粒度が1乃至3 μ mである一つ以上の一次粒子で組立てられて形成され、平均粒度が1 μ m以上10 μ m未満である二次粒子を有するリチウム化合物を含むコア、及び前記コア上に形成されたコーティング元素を含む酸化物を含むか、またはコーティング元素を含む水酸化物、オキシヒドロキシド、オキシカーボネート、ヒドロキシカーボネートまたはこれらの混合物を含む表面処理層を含む。

10 【0015】本発明の正極活物質のコアを構成するリチウム化合物は平均粒度が1乃至3 μ mである一つ以上の一次粒子で組立てられてなる、平均粒度が1 μ m以上10 μ m未満である二次粒子で構成される。本明細書において、一次粒子は小さい単位の粒子のことを言い、二次粒子は一つ以上の一次粒子が組立てられた固まり (mass) のことを言う。

【0016】本発明の正極活物質では、一次粒子の平均粒度条件には大きい意味はなく、二次粒子の平均粒度条件が重要である。二次粒子の平均粒度が1 μ mより小さいものを使用する場合には、 Li^+ の反応速度に問題を生じて熱的安定性が悪くなり電池システムの安全性が脆弱になる問題点があり、10 μ m以上であるものは高率条件で容量特性が悪くなる問題点があつて好ましくない。

【0017】前記リチウム化合物としては下記の化学式1乃至11からなる群より選択される一つ以上の化合物を好ましく用いることができる。これら化合物のうちリチウム-コバルトカルコゲナイド、リチウム-マンガンカルコゲナイド、リチウム-ニッケルカルコゲナイドまたはリチウム-ニッケル-マンガンカルコゲナイド化合物を本発明にさらに好ましく用いることができる。

【0018】

【化3】

[化学式1]
[化学式2]
[化学式3]
[化学式4]
[化学式5]
[化学式6]
[化学式7]
[化学式8]
[化学式9]
[化学式10]
[化学式11]

より選択される一つ以上の元素であり、M''はAl、Cr、Mn、Fe、Mg、Sr、V、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ac、Th及びPaからなる群より選択される一つ以上の元素であり、AはO、F、S及びPからなる群より選択される元素であ

り、XはF、S及びPからなる群より選択される元素である。)

前記表面処理層のコーティング元素はMg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti、V、Ga、Ge、B、As及びZrからなる群より選択される元素であるのが好ましい。

【0019】前記一つ以上の表面処理層内のコーティング元素の含量は正極活物質に対して 2×10^{-5} 乃至1重量%であるのが好ましく、0.001乃至1重量%であるのがさらに好ましい。

【0020】本発明の正極活物質は発熱温度が高く、発熱量が小さくて熱的安定性が優れている。

【0021】本発明の一実施例によると、前記コアはリチウムコバルトカルコゲナイド化合物を含み、前記表面処理層は Al_2O_3 である。また、他の実施例によると、前記コアはリチウムマンガンカルコゲナイド化合物またはリチウムコバルトカルコゲナイド化合物を含み、前記表面処理層はホウ素が含まれた酸化物を含む。

【0022】以下、本発明の正極活物質の製造方法を詳細に説明する。

【0023】リチウム化合物をコーティング元素源を含むコーティング溶液でコーティングする。

【0024】前記コーティング元素源を含む有機溶液はコーティング元素源を有機溶媒または水に溶解させて製造したり、この混合物を還流させて製造することができる。前記有機元素源はコーティング元素またはコーティング元素含有アルコキシド、塩または酸化物を含む。有機溶媒または水に溶解される適当なコーティング元素の形態はこの分野の通常の知識によって選択されることができる。例えば、有機溶媒を使用すると、コーティング元素またはコーティング元素を含むアルコキシド、塩または酸化物をコーティング元素として使用でき、水を溶媒として使用すると、コーティング元素を含む塩または酸化物を使用することができる。また、例えばホウ素を含むコーティング溶液は $HB(OH)_2$ 、 B_2O_3 、 H_3BO_3 などを有機溶媒または水に溶解させて製造することができる。

【0025】前記コーティング溶液の製造時に使用されるコーティング元素としては、有機溶媒または水に溶解できるものはいずれも使用でき、その代表的な例としてMg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti、V、Sn、Ge、Ga、B、AsまたはZrがある。

【0026】前記コーティング溶液のうちコーティング元素を含む有機溶液の製造時に使用可能な有機溶媒としてはメタノール、エタノールまたはイソプロパノールのようなアルコール、ヘキサン、クロロホルム、テトラヒドロフラン、エーテル、メチレンクロライド、アセトンなどがある。

【0027】前記コーティング元素を含む有機溶液の代表的な例としては、コーティング元素含有アルコキシド

がある。前記アルコキシド溶液は前記コーティング元素をメタノール、エタノールまたはイソプロパノールのようなアルコールに溶解させこれを還流して製造したり、またはメトキシド、エトキシドまたはイソプロポキシドのようなコーティング元素を含むアルコキシドをアルコールに溶解させて製造することもできる。このようなコーティング元素のアルコキシド溶液の例として、Siアルコキシド溶液としては市販されているテトラエチルオルトシリケート (tetraethylorthosilicate: TEOS) 溶液またはシリケートをエタノールに溶解して製造したテトラエチルオルトシリケート溶液がある。

【0028】前記コーティング溶液のうちコーティング元素を含む水溶液の製造時に用いることができるコーティング元素の塩またはコーティング元素の酸化物の代表的な例としてはバナジン酸アンモニウム ($NH_4(VO_3)$) のようなバナジウム酸塩、酸化バナジウム (V_2O_5) などがある。

【0029】コーティング溶液でコーティング元素の濃度は有機溶液または水溶液に0.1乃至50重量%であり、さらに好ましくは1乃至20重量%である。前記コーティング元素の濃度が0.1重量%より低ければ前記コーティング溶液でリチウム化合物をコーティングする効果が現れず、前記コーティング溶液の濃度が50重量%を超えるとコーティング層の厚さがあまりに厚くなり好ましくない。

【0030】このように調製されたコーティング溶液で、平均粒度が1乃至3 μm である一つ以上の一次粒子で組立てられて形成される平均粒度が1 μm 以上10 μm 未満である二次粒子を有するリチウム化合物をコーティングする。

【0031】前記リチウム化合物は一つ以上の二次粒子を含む。前記二次粒子の平均粒径は1 μm 以上10 μm 未満であり、前記二次粒子は平均粒径が1乃至3 μm である一つ以上の一次粒子で組立てられてなる。

【0032】前記コーティング方法としてはスパッタリング法、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法、ディップコーティング法など汎用コーティング方法を用いることができるが、最も簡便なコーティング法として単純に粉末をコーティング溶液に浸して取り出すディップコーティング法を用いるのが好ましい。前記ディップコーティング法はコーティング溶液とリチウム化合物を混合し (混合工程)、得られた混合物から溶液を除去した後 (溶液除去工程)、常温乃至200 $^{\circ}C$ の温度で1乃至24時間乾燥する。製造された生成物はリチウム化合物を含むコアと、このコア上に形成されたヒドロキシド、オキシヒドロキシド、オキシカーボネート、ヒドロキシカーボネート及びこれらの混合物を含むコーティング層を含む。得られた生成物を正極活物質として用いることができる。

【0033】または、前記コーティング工程を混合工

程、溶媒除去工程及び乾燥工程を一つの容器で実施できる一元化工程 (one-shot process) で実施することもできる。前記一元化工程は非常に簡単であるので製造費用が節減でき、コアに均一な表面処理層を形成することが可能である。

【0034】前記一元化工程をより詳しく説明すると、下記の通りである。

【0035】前記コーティング溶液と前記リチウム化合物を混合機に投入し攪拌しながら、前記混合機の温度を増加させる。また、フラッシング (flushing) ガスを前記混合機に注入することができる。前記フラッシングガスは前記コーティング溶液で前記溶媒の揮発を促進させて、前記混合機に存在するガスを放出する役割を果たす。前記フラッシングガスとしてはCO₂や水分のないガスとして窒素ガスまたはアルゴンガスなどの不活性ガスが好ましい。または前記フラッシングガス注入の代わりに真空状態を維持して前記一元化工程を実施することも可能である。

【0036】前記混合機としてはリチウム化合物とコーティング溶液をよく混合させることができる一方、温度を上昇させることができればよく、特別な制約はない。

【0037】前記混合機内で、前記リチウム化合物はコーティング溶液でコーティングされ、残ったコーティング溶液は外部温度の増加及び攪拌により蒸発されて除去される。従って前記一元化工程は溶液コーティングされた化合物を他の容器 (トレイ) に移動させて、このトレイで乾燥工程を実施する二つの工程を一つの連続工程で一つの容器内で実施することができる。

【0038】前記一元化工程を実施すると、乾燥工程をコーティング工程と同時に実施することができるので、乾燥工程を別途に実施する必要はない。

【0039】コーティング溶液がコーティングされたリチウム化合物粉末を300乃至800℃で5乃至15時間熱処理する。さらに均一な結晶性活物質を製造するために前記熱処理工程は乾燥空気または酸素をフローイング (flowing) する条件下で遂行するのが好ましい。この時、熱処理温度が300℃より低ければイオン伝導性が優れているコーティングが形成されないため、リチウムイオンの移動が妨害を受けることがある。また、前記熱処理温度が800℃より高ければLi₂Oの蒸発によって、所望の当量比が得られず結晶構造に問題がある活物質が合成されて好ましくない傾向がある。

【0040】前記熱処理工程で前記コーティング溶液がコーティング元素含有酸化物に変化して、平均粒度が1乃至3μmである一つ以上の一次粒子で組立てられて形成される、平均粒度が1μm以上10μm未満である二次粒子を有するリチウム化合物の表面にコーティング元素を含む酸化物 (表面処理層) がコーティングされた活物質が製造される。

【0041】活物質の表面に形成された表面処理層は、

前記リチウム化合物の元素及びコーティング溶液から由来した元素を含む。例えば、LiCoO₂をアルミニウムアルコキシド溶液でコーティングした後、熱処理すればコバルトとアルミニウムの複合金属酸化物及び/またはアルミニウムの酸化物で表面処理された正極活物質を得ることができる。

【0042】前記コーティング及び熱処理工程は一つ以上のコーティング溶液を使用して実施し、一つのコーティング層に一つ以上のコーティング元素が含まれるようにすることができる。また一つ以上のコーティング元素を含む第1有機溶液または水溶液で1次コーティングした後、熱処理し、次いで一つ以上のコーティング元素を含む第2有機溶液または水溶液で2次コーティングした後、熱処理して二重層を形成することもできる。一つ以上のコーティング溶液で順次に3回以上コーティング及び熱処理して表面処理層が3つ以上になるようにすることもできる。

【0043】本発明で使用したリチウム化合物は商業的に流通される平均粒度が1乃至3μmであるものを組立てて使用することもでき、合成されたリチウム化合物粉末のうち平均粒度が1乃至3μmであるものを選別した後、これを組立てて使用することもでき、これらリチウム化合物を混合して使用することも可能である。

【0044】前記リチウム化合物の合成方法は次の通りである。まずリチウム塩及び他の元素の塩を所望の当量比通り混合する。前記リチウム塩としては一般にマンガン系リチウム二次電池用正極活物質を製造するのに用いられているものであればいずれでも用いることができ、その代表的な例として硝酸リチウム、酢酸リチウム、水酸化リチウムなどがある。前記他の元素の塩としてはマンガン塩、コバルト塩、ニッケル塩またはニッケルマンガン塩を用いることができる。

【0045】前記マンガン塩としては酢酸マンガン、二酸化マンガンなどを使用することができ、前記コバルト塩としては酸化コバルト、硝酸コバルトまたは炭酸コバルトなどを用いることができる。また、ニッケル塩としては水酸化ニッケル、硝酸ニッケルまたは酢酸ニッケルなどを用いることができる。前記ニッケルマンガン塩はニッケル塩とマンガン塩を共沈方法で沈殿させて製造されたものを用いることができる。他の元素の塩としてマンガン塩、コバルト塩、ニッケル塩またはニッケルマンガン塩と共にフッ素塩、硫黄塩またはリン塩を沈殿させることも可能である。前記フッ素塩としてはフッ化マンガン、フッ化リチウムなどを用いることができ、前記硫黄塩としては硫化マンガン、硫化リチウムなどを用いることができる。前記リン塩としてはH₃PO₄を用いることができる。前記マンガン塩、コバルト塩、ニッケル塩、ニッケルマンガン塩、フッ素塩、硫黄塩及びリン塩が前記化合物に限られるわけではない。

【0046】混合方法は、例えば、モルタルグラインダ

一混合を使用することができ、この時、リチウム塩及び他の元素の塩の反応を促進するために、エタノール、メタノール、水、アセトンなど適切な溶媒を添加して溶媒が殆どなくなるまでモルタルグライNDER混合を実施するのが好ましい。

【0047】得られた混合物を約400乃至600℃の温度で1乃至5時間一次熱処理して準結晶性状態のリチウム化合物前駆体粉末を製造する。前記一次熱処理温度が400℃より低ければリチウム塩と他の元素の塩の反応が十分でないという問題点がある。また熱処理して製造された前駆体粉末を乾燥させた後、または熱処理過程の後に乾燥空気をフローイングしながら前記前駆体粉末を常温で再混合させてリチウム塩を均一に分布させることも可能である。

【0048】得られた準結晶性前駆体粉末を700乃至900℃の温度で約10乃至15時間2次熱処理する。2次熱処理温度が700℃より低ければ結晶性物質が形成され難い問題点がある。前記熱処理工程は乾燥空気または酸素をフローイングする条件下で1乃至5℃/分の速度で昇温して実施し、各熱処理温度で一定の時間維持した後、自然冷却することからなる。

【0049】次に、製造されたリチウム化合物の粉末を常温で再混合させてリチウム塩をさらに均一に分布させるのが好ましい。

【0050】前記方法で製造したリチウム化合物粉末のうち一次粒子の平均粒度が1乃至3μmであるリチウム化合物粉末は組立てられて平均粒度が1μm以上10μm未満である二次粒子を形成する。

【0051】次に、本発明の理解のために好ましい実施例を提示する。しかし、下記の実施例は本発明をより容易に理解するために提供されるものであり、本発明が下記の実施例に限られるわけではない。

【0052】

【実施例】（実施例1）A1-イソプロポキシド粉末をエタノールに添加して5重量%濃度を有するA1-イソプロポキシド溶液を製造した。

【0053】平均粒径が1~3μmである一次粒子を組立てて形成した二次粒子の平均粒径が5μmであるLiCoO₂粉末100gを前記A1-イソプロポキシド溶液に添加し、攪拌機で約10分間かけて掻き混ぜて前記A1-イソプロポキシド溶液がLiCoO₂粉末の表面に均等にコーティングされるようにした。このように製造されたスラリーを約30分間放置してスラリーとA1-イソプロポキシド溶液を分離した後、A1-イソプロポキシド溶液を除去して、スラリーのみを熱処理用炉に入れた。

【0054】前記炉で3℃/分の昇温速度で乾燥空気をフローイングながら500℃において10時間熱処理した後、炉内で冷却させて表面にアルミニウム酸化物層が形成されたリチウム二次電池用正極活物質を製造した。

【0055】製造された正極活物質とスーパーPカーボン導電材及びフッ化ポリビニリデンバインダーを94:3:3の重量比で計量した後、N-メチルピロリドン溶媒に添加して正極活物質スラリーを製造した。このスラリーをA1-箔上に固めて乾燥した後、プレスングして正極板を製造した。

【0056】負極活物質としてMCF (mesocarbon fiber) と、フッ化ポリビニリデンバインダーを96:4の重量比で混合してN-メチルピロリドン溶媒に添加して負極活物質スラリーを製造した。この負極活物質スラリーをCu-ホイル上に固めて乾燥した後、プレスングして負極板を製造した。

【0057】前記正極板及び負極板を使用して通常の方法で角形のリチウムイオン電池を製造した。この時、電解液としては1M LiPF₆が溶解されたエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、およびジエチルカーボネートの混合溶媒を使用した。

【0058】（実施例2）熱処理温度を500℃から300℃に変更したことを除いては前記実施例1と同様な方法で実施して角形のリチウムイオン電池を製造した。

【0059】（実施例3）熱処理温度を500℃から700℃に変更したことを除いては前記実施例1と同様な方法で実施して角形のリチウムイオン電池を製造した。

【0060】（実施例4）A1-イソプロポキシド溶液の代りにA1(NO₃)₃を水に添加して製造した5重量%の硝酸アルミニウム溶液を使用したことを除いては前記実施例1と同様な方法で実施して角形のリチウムイオン電池を製造した。

【0061】（実施例5）A1-イソプロポキシド溶液の代りに、A1(NO₃)₃を水に添加して製造した5重量%の硝酸アルミニウム溶液を使用し、熱処理温度を500℃から300℃に変更したことを除いては前記実施例1と同様な方法で実施して角形のリチウムイオン電池を製造した。

【0062】（実施例6）A1-イソプロポキシド溶液の代りに、A1(NO₃)₃を水に添加して製造した5重量%の硝酸アルミニウム溶液を使用し、熱処理温度を500℃から700℃に変更したことを除いては前記実施例1と同様な方法で実施して角形のリチウムイオン電池を製造した。

【0063】（対照例1）A1-イソプロポキシド溶液をLiCoO₂粉末にコーティングしていないことを除いては前記実施例1と同一に実施して角形のリチウムイオン電池を製造した。

【0064】（比較例1）平均粒径が10μmであるLiCoO₂粉末を使用したことを除いては前記実施例1と同一に実施して角形のリチウムイオン電池を製造した。

【0065】（比較例2）A1-イソプロポキシド溶液をLiCoO₂粉末にコーティングしていないことを除

いては前記比較例1と同一に実施して角形のリチウムイオン電池を製造した。

【0066】前記実施例1と対照例1の方法で製造された正極活物質のSEM写真を図1の(a)及び(b)に各々示した。また、前記比較例1及び2の方法で製造された正極活物質のSEM写真を図2の(a)及び(b)に各々示した。

【0067】前記実施例1、対照例1及び比較例1～2の方法で製造された角形のリチウムイオン電池を4.2V～2.75Vの間で充放電を実施した。充放電は、0.2C-速度(rate)で化成(formation)された電池を、充電は全て0.2C-速度で実施した後、放電を0.5C、1C及び2CとしてC-速度変化による放電特性を測定した。図3は実施例1と比較例1の測定結果を示し、図4は実施例1と対照例1の測定結果を示す。図4で放電容量は各電池の最大放電容量を100%に換算して示した。

【0068】図3に示したように、同一にA1-イソプロポキシド溶液を LiCoO_2 にコーティングして表面にアルミニウム酸化物層が形成された正極活物質であっても、使用した LiCoO_2 の大きさによって放電特性が異なって現れることが分かる。 LiCoO_2 二次粒子の大きさが $5\mu\text{m}$ であるものを使用した実施例1の電池が、 $10\mu\text{m}$ のものを使用した比較例1の電池に比べて高率(1.0C及び2.0C)で放電電圧が高く現れることから、本発明による実施例1の放電特性が比較例1より優れていることが分かる。

【0069】また、図4に示したように、同じ大きさの LiCoO_2 粉末を使用したとしてもアルミニウム酸化物層が形成された実施例1の正極活物質がアルミニウム酸化物層が形成されていない対照例1の正極活物質に比*

* べて高率(1.0C及び2.0C)で放電特性が優れていることが分かる。

【0070】このような結果から、リチウム金属酸化物、例えば LiCoO_2 の粒子の大きさが小さいほど放電電圧特性が優れており、表面にコーティング元素の酸化物層がコーティングされているものがコーティングされていないものより放電特性がさらに優れていることが分かる。

【0071】(実施例7) A1-イソプロポキシド溶液の代りに10重量%のホウ素エトキシド溶液を使用したことを除いては前記実施例1と同様な方法で実施して角形のリチウムイオン電池を製造した。

【0072】(実施例8) A1-イソプロポキシド溶液の代りに、10重量%のホウ素エトキシド溶液を使用し、熱処理温度を 500°C から 300°C に変更したことを除いては前記実施例1と同様な方法で実施して角形のリチウムイオン電池を製造した。

【0073】(実施例9) A1-イソプロポキシド溶液の代りに、10重量%のホウ素エトキシド溶液を使用し、熱処理温度を 500°C から 700°C に変更したことを除いては前記実施例1と同様な方法で実施して角形のリチウムイオン電池を製造した。

【0074】実施例7～9及び比較例1の角形リチウムイオン電池20個に対して燃焼、熱露出、過充電試験をした。燃焼試験はバーナーで電池を加熱して電池の破裂率を計算し、熱露出試験は 150°C において電池を熱露出させる場合電池が破裂される時間を測定し、過充電試験は電池を1Cに過充電する場合漏液率を調査した。その結果を下記の表1に記載した。

【0075】

【表1】

	比較例1	実施例7	実施例8	実施例9
燃焼時破裂率	90%	0%	0%	0%
熱露出時電池の破裂時間(平均)	11分	15分	12分	20分
1C過充電漏液率	100%	10%	30%	0%

(実施例10) LiCoO_2 の代わりに平均粒径が $1\sim 3\mu\text{m}$ である一次粒子を組立てて形成した二次粒子の平均粒径が $5\mu\text{m}$ である $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.69}\text{Mn}_{0.19}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.07}\text{Mg}_{0.07}\text{O}_2$ を1重量%のホウ素エトキシド溶液でコーティングした後、 700°C において熱処理したことを除いて前記実施例1と同様な方法でホウ素酸化物層が形成された正極活物質粉末を製造した。

【0076】前記正極活物質粉末、スーパーPカーボン導電材及びフッ化ポリビニリデンバインダーを94:3: 50

3の質量比で計量した後、N-メチルピロリドン溶媒に溶かして正極活物質スラリーを製造した。このスラリーをA1-箔上に固めて乾燥した後、プレスしてコイン電池用正極極板を製造した。

【0077】製造された正極極板と対極としてリチウム金属を使用し、Arでパージされたグローブボックス内でコインタイプの半電池を製造した。この時電解液は1MLiPF₆が溶解されたエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒(1:1体積比)の標準電解液を使用した。

【0078】(実施例11) LiCoO_2 の代わりに平均粒径が1~3 μm である一次粒子を組立てて形成した二次粒子の平均粒径が5 μm である $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Co}_{0.01}\text{Sr}_{0.00}\text{O}_2$ を1重量%のホウ素エトキシド溶液でコーティングした後、700℃において熱処理したことを除いて前記実施例10と同様な方法でコインタイプの半電池を製造した。

【0079】(実施例12) LiCoO_2 の代わりに平均粒径が1~3 μm である一次粒子を組立てて形成した二次粒子の平均粒径が5 μm である LiMn_2O_4 を使用したことを除いて1重量%のホウ素エトキシド溶液でコーティングした後、700℃において熱処理したことを除いて前記実施例10と同様な方法でコインタイプの半電池を製造した。

【0080】(実施例13) 5gのAl-イソプロポキシド粉末を95gエタノールに添加して5重量%の濃度を有するAl-イソプロポキシド溶液を製造した(溶液製造工程)。

【0081】5gの LiCoO_2 粉末を前記Al-イソプロポキシド溶液に添加して、攪拌機で約10分間掻き混ぜて前記Al-イソプロポキシド溶液が LiCoO_2 粉末の表面に均等にコーティングされるようにした。混合機上部に窒素ガスを投入し、加温水を混合機外部に循環させて混合機の内部温度を60℃に維持した。このように製造された混合物を約30分間持続的に窒素ガスを注入して攪拌し、溶媒として使用されたエタノールを蒸発させる。前記乾燥された粉末をAl酸化物でコーティングして、Al酸化物層が均一に形成された粉末を得た(one-shot工程)。

【0082】前記粉末を600℃の温度で乾燥空気をフローイングしながら熱処理した。熱処理された粉末を篩で選り出して一定の大きさの粉末を採集しリチウム二次電池用正極活物質を製造した。

【0083】(実施例14) 1重量%のAl-イソプロポキシド粉末を99wt%のエタノールに添加して1重量%の濃度を有するAl-イソプロポキシド溶液を製造した。前記溶液に平均粒径が10 μm である LiCoO_2 粉末を添加し、前記溶液と LiCoO_2 が反応できる程度に十分に混合した。前記混合物から溶液を除去し、100℃のオーブンで12時間乾燥して二次電池用正極活物質を製造した。

【0084】(比較例3) 平均粒径が10 μm でありコーティングされていない LiCoO_2 粉末を正極活物質として用いたことを除いて実施例7と同様な方法でコインタイプの半電池を製造した。

【0085】(比較例4) 平均粒径が10 μm でありコーティングされていない $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Co}_{0.01}\text{Al}_{0.07}\text{Mg}_{0.07}\text{O}_2$ を正極活物質として用いたことを除いて前記実施例7と同様な方法で半電池を製造した。

【0086】(比較例5) 平均粒径が10 μm でありコーティングされていない $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sr}_{0.002}\text{O}_2$ を正極活物質として用いたことを除いて前記実施例7と同様な方法で半電池を製造した。

【0087】(比較例6) 平均粒径が20 μm でありコーティングされていない LiMn_2O_4 を正極活物質として用いたことを除いて前記実施例7と同様な方法で半電池を製造した。

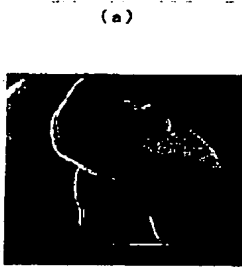
【0088】実施例7~12及び比較例3~6の方法で製造されたコイン電池に対して連続的に0.1C(1サイクル)、0.2C(3サイクル)、0.5C(10サイクル)及び1C(6サイクル)順にC速度(rate)を変化させながら4.3V~2.75Vの電圧範囲で充放電を実施して放電容量を測定した。このうち実施例11と比較例5のコイン電池に対するサイクルによる容量特性を図5に示した。図5のように実施例11のコイン電池が比較例5に比べて優れたサイクル容量特性と高い放電電位を示した。

【0089】前記実施例7~12及び比較例3~6の方法で製造されたコイン電池を4.3Vまで充電した。充電が完了した電池をグローブボックスで解体した後、極板の活物質だけを10mg採取して試料として用いた。この試料を利用して3℃/分の速度で空気雰囲気下で25乃至300℃までDSC(differential scanning calorimetry)スキャンして正極活物質の熱的安定性を測定した。実施例10と比較例4の正極活物質のDSC測定結果は図6に示されている。図7は実施例11と比較例5の正極活物質のDSC測定結果を示した図面である。

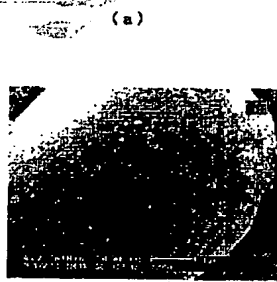
【0090】前記実施例7~12及び比較例3~6の方法で製造されたコイン電池を4.45Vまで過充電した後、グローブボックスで解体して極板の活物質だけを10mg採取して試料として用いた。この試料を利用して3℃/分の速度で空気雰囲気下で25乃至300℃までDSCスキャンした。図8には過充電の後、実施例10と比較例4の正極活物質に対するDSC測定結果を示している。

【0091】DSC分析は充電された正極活物質の熱的安定性を確認するために実施した。一般にリチウム二次電池の安全性は多様なメカニズムによって進められるが、特に充電状態で釘で貫通させる実験が最も重要な安全性実験の一つとして知られている。この時充電された電池の安全性に影響を及ぼす因子として多様なものがあるが、特に充電された正極とこの極板に含浸されている電解液の反応による発熱反応が重要な役割を果たすと知られている。このような現象を比較判断する方法でコイン電池を製造した後、一定の電位で充電して $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ の状態に作った後、この充電状態の物質に対するDSC測定を通じて現れる発熱温度と発熱量及び発熱カーブの結果に基づいて安全性の可否を判断することができる。

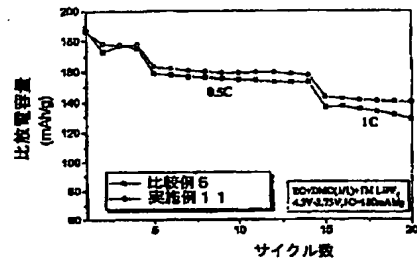
【図1】



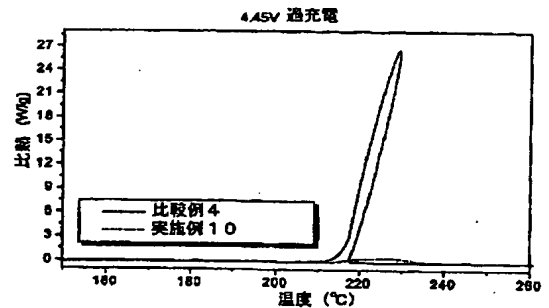
【図2】



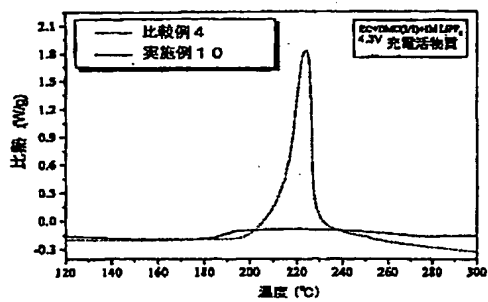
【図5】



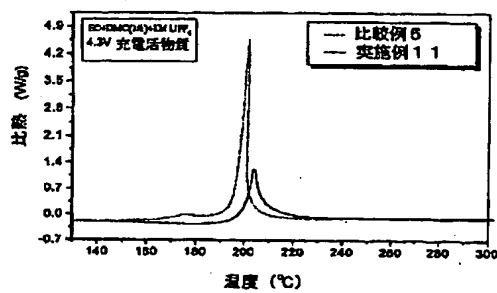
【図8】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 丁 元 一

大韓民国忠清南道天安市聖城洞508番地

Fターム(参考) 4G048 AA04 AB04 AB05 AC06 AD04
AE05

5H050 AA02 AA07 BA15 CA07 CB07
EA08 EA11 EA24 GA02 GA10
GA22 HA01 HA02 HA05 HA10
HA14 HA20